

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44245

(P2000-44245A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 4 8
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 2 6
			K
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-236482

(22) 出願日 平成10年8月7日 (1998.8.7)

(31) 優先権主張番号 特願平10-155292

(32) 優先日 平成10年5月20日 (1998.5.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 西山 治男

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 相沢 正信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L S C M / Y S Z 複合粉末の製造方法、およびそれを用いた固体電解質型燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 経済性、量産性、大面積適用容易、空気極／固体電解質界面における高界面導電率を有する10～数百 $\mu$ mの範囲の緻密な固体電解質薄膜の形成するためのL S C M / Y S Z 複合粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】 L S C M / Y S Z 複合粉末の製造方法において、ランタン元素、ストロンチウム元素及び／又はカルシウム元素、マンガン元素、ジルコニウム元素及びイットリウム元素が所望割合となったL a (S r, C a) M n O<sub>3- $\delta$</sub>  ペロブスカイト型酸化物酸化物 (L S C M) とイットリアドーブジルコニア (Y S Z) との混合粉末を合成する工程と、上記粉末を圧粉体とした後、熱処理を行う工程を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ランタン元素、ストロンチウム元素及び／又はカルシウム元素、マンガン元素、ジルコニウム元素及びイットリウム元素が所望割合となった $\text{La}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ ペロブスカイト型酸化物(LSCM)とイットリアドーブジルコニア(YSZ)との混合粉末を合成する工程と、上記粉末を圧粉体とした後、熱処理を行う工程と、を含むことを特徴とするLSCM/YSZ複合粉末の製造方法。

【請求項2】 上記熱処理が、1300℃から1600℃の温度であることを特徴とする請求項1記載のLSCM/YSZ複合粉末の製造方法。

【請求項3】 上記粉末の出発原料が硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩あるいは塩化物等の水溶性の金属塩であり、共沈法により合成した請求項1記載のLSCM/YSZ複合粉末の製造方法。

【請求項4】 さらに、上記LSCM/YSZ複合粉末を粉砕して再度、圧粉体として熱処理を繰り返すことを特徴とする請求項1～3記載のLSCM/YSZ複合粉末の製造方法。

【請求項5】 多孔質セラミックスからなる空気電極上に請求項1記載のLSCM/YSZ複合粉末を用いたLSCM/YSZ複合層、さらにその上に固体電解質層を具備する固体電解質型燃料電池であって、空気極原料粉末に対して、2分の1～10分の1の粒度分布の粉末を用いて、空気極上に20～100μm膜厚のLSCM/YSZ複合の第一層を成膜する工程と、5分の1～30分の1の粒度分布の粉末を用いて、第一層上に10～50μm膜厚のLSCM/YSZ複合の第二層を成膜する工程と、20分の1～100分の1の粒度分布の粉末を用いて、第二層上に5～30μm膜厚のLSCM/YSZ複合の第三層を成膜する工程と、YSZ層を成膜する工程と、を含むことを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項6】 上記LSCM/YSZ複合層と固体電解質層をスラリーコート法により作製することを特徴とする請求項5記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項7】 上記LSCM/YSZ複合層と固体電解質層を共焼成することを特徴とする請求項5、6記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池(以下SOFCとも言う)のような、多孔質セラミックス上に形成されるLSCM/YSZ複合層のLSCM/YSZ複合粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】SOFCの空気極材料を例にとってLS

M/YSZ複合粉末製造方法の従来技術を説明する。SOFCの空気極材料としては、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)等のペロブスカイト系酸化物の焼結膜が主に用いられている(特開平2-293384)。さらに、LSZと $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ (YSZ)との複合粉末の焼結膜を介在させて空気極を形成し、界面導電率の向上を図るとの提案もなされている。

## 【0003】(1)LSCM/YSZ複合粉末合成方法

(特開平4-104470):このようなLSM/YSZ複合焼結膜用の複合粉末の製造方法は、一般的にLSM粉とYSZ粉を両者とも固体の状態で混合し、その後昇温して若干焼結することにより複合化する方法が採られている。混合方法としては、ボールミルを用いることが多い。

【0004】また、SOFC用固体電解質薄膜を例にとって緻密電解質膜成膜方法の従来技術を説明する。SOFCにおいては、酸素イオン( $\text{O}^{2-}$ )透過性を有し、かつ、ガス透過性の無い固体電解質薄膜が必要とされる。この固体電解質薄膜( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等)は、これら両特性を満足するため、薄くて緻密なものであることが要求される。さらに、経済的に大面積の薄膜を形成することも求められる。このSOFCの発電用セルでは、一般的に厚さ0.3～5.0mmの多孔質の基体の上に、厚さ30～2000μmの固体電解質薄膜が形成される。さらに、その上に、燃料極(Ni基サーメット等)が形成される。

【0005】SOFCセル用に、薄くて緻密であり、かつ、低コストで量産性に優れた固体電解質薄膜を得ることを目標として、以下が提案されている。

(2)CVD・EVD(化学電気蒸着法)による製造方法(特開昭61-91880):この製造方法では、第一電極を多孔質支持体に付着させ、導電性で酸素透過性の中間物質を第一電極上に付着させることにより第一電極を高温度の金属ハロゲン化物の蒸気から保護し、この中間層物質を高温度の金属ハロゲン化物の蒸気と接触させて中間層全面に金属酸化物からなる固体電解質を形成する。

【0006】(3)プラズマ溶射による製造方法(特開昭61-198570):この製造方法は、酸化ジルコニウムと希土類元素等の金属酸化物からなる固体電解質原料を固溶化し、ついで固溶化された原料を粉砕し、この粉砕して得られた粉末の粒度を調整した後、プラズマ溶射により燃料電池の基板に電解質薄膜として付着せしめることを特徴とする。同公報明細書の実施例によれば、2μm以下の粒度の溶射粉を用いて、厚さ200μm、端子電圧79.0mVの固体電解質薄膜が得られたとされている。

【0007】(4)スラリー塗布による製造方法(特開平1-93065):この製造方法は、空気極層か燃料極層かのいずれか一方の層を筒状に形成し、電解質およ

び他の極層を構成するそれぞれの材料の粉末スラリーを筒状物表面に順次塗布乾燥させた後、焼成することとを特徴とする。同公報明細書の実施例によれば、厚さ150  $\mu\text{m}$ のYSZの薄膜が得られたとされている。

【0008】(5) 溶射+スラリー目止剤塗布による製造方法(特開平2-220361): この製造方法は、基体管上に溶射により形成した固体電解質層の隙間部に、固形物濃度として40重量%以上のイットリア安定化ジルコニアを含む目止剤を塗布した後、乾燥・焼成することとを特徴とする。同公報明細書の実施例によれば、厚さ100  $\mu\text{m}$ の空気プラズマ溶射膜に、粒径0.05~2.5  $\mu\text{m}$ のYSZ粉含有スラリーを塗布(刷毛手塗り)後、乾燥・焼成して、通気率が極めて低い固体電解質薄膜が得られたとされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上述の従来提案されている技術には次のような問題がある。

(1) LSM/YSZ複合粉末合成方法: ボールミルによる混合法においては、混合粉のうち、比重の大きな成分や粒径の大きな成分が沈降して、粉末の組成むらが起  
こりやすい。特に液体を溶媒として湿式混合を行う場  
合、混合処理後の乾燥工程で、このような沈降現象が起  
こりやすい。

【0010】(2) CVD法・EVD法: この方法は、緻密な薄膜を形成するには適している。しかし、成膜を大気と遮断された特殊な雰囲気・物理条件下で行う必要があるため、高価な装置を必要とする。大型の部材用には、当然その部材を収容可能な大型の装置を必要とする。そのため、大型部材への膜付は困難で、かつ生産性も低く、高コストである。また、腐食性の原料ガスを用いるため基板が腐食されるリスクが高い。

【0011】(3) プラズマ溶射法: 同法による膜は、基本的にポーラス(多孔質)である。そのため通気性を無くするためには、ある程度の厚い膜としなければならない。そのため、高性能のセルを得ることができない。また、量産性も低い。

【0012】(4) スラリー塗布法: 膜形成作業を大気下で行え、かつ高価な装置も不要なため、経済的な方法である。しかし、膜の緻密性、薄膜化に問題があるとされていた。実際、特開平2-220361の実施例として開示されている固体電解質薄膜は厚さ200  $\mu\text{m}$ と、この種の膜の開発目標10~50  $\mu\text{m}$ と比べて、かなり厚いものである。また、膜の焼成切れが起きやすかったため、そのクラックを埋めながら緻密化を図るため、複数回の焼成が必要であった。このような問題点を解決すべく、膜材料の焼結性を増すため、焼成温度の高温化やスラリー粉の微粉化も検討されていたが、前者については基板と固体電解質との反応が問題となり、後者については0.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の微粉の大量作製に難があった。

【0013】(5) 溶射+スラリー目止法: 2重工程となるとともに膜厚は厚くなりがちである。

【0014】本発明は、経済性、量産性、大面積適用容易、空気極/固体電解質界面における高界面導電率を有する10~数百  $\mu\text{m}$ の範囲の緻密な固体電解質薄膜の形成するためのLSM/YSZ複合粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】 上記課題を解決するためになされた本発明は、ランタン元素、ストロンチウム元素及び/又はカルシウム元素、マンガン元素、ジルコニウム元素及びイットリウム元素が所望割合となったLa(Sr, Ca)MnO<sub>3</sub>ペロブスカイト型酸化物(LSCM)とイットリアドープジルコニア(YSZ)との混合粉末を合成する工程と、上記粉末を圧粉体とした後、熱処理を行う工程と、を含むLSM/YSZ複合粉末の製造方法とした。

【0016】上記熱処理は、高温で施すことが好ましい。その意味は、粉末を圧粉体とすることで緻密な状態とし、さらに高温で熱処理することによりLSMとYSZとの密着を十分に得ようとするものである。

【0017】高温での熱処理は、1300℃から1600℃の温度であることが好ましい。1300℃より低いと、LSMとYSZが十分に接触した緻密な粉体を得ることができない。1600℃より高いと、LSMとYSZの間で、絶縁物であるLa<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>化合物が多く生成するため、1600℃以上とすることはできない。

【0018】上記LSM/YSZ複合粉末は、固体電解質型燃料電池の多孔質セラミックスからなる空気電極と、固体電解質層の間のLSM/YSZ複合粉末層として用いることにより、下地となる空気電極の原料に対して、徐々に粒径の細かなLSM/YSZ複合粉末を成膜することで、最上層に成膜を行う固体電解質層を緻密成膜可能とすることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】 本発明における固体電解質は、特定の物質に限定されるものではないが、好適な例として、安定化ZrO<sub>2</sub>(YSZ)やCeO<sub>2</sub>系、およびTiO<sub>2</sub>系などの固体電解質である。これらの材料は、純粋なものが望ましく、特にSiO<sub>2</sub>、MnOなどの不純物は、0.5%以下にすることが望ましい。なお、YSZ中のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量は、望ましくは3~20mol%であり、より好ましくは8~12mol%である。その理由は、イオン導電性の点でこの範囲が優れているからである。

【0020】本発明を固体電解質型燃料電池に適用する場合においては、空気電極材料をストロンチウム及び/又はカルシウムのドーパされたランタンマンガンナイト系酸化物(LSCM)とし、上記固体電解質をイットリア

安定化ジルコニウム (YSZ) とすることができる。上記ランタンマンガンナイト系酸化物は、YSZとの熱膨張率のマッチング、電気伝導度等の特性が優れている。これらの中で代表的な組成は、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.99}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ 等である。

【0021】本発明の複合粉末の製造方法としては共沈法によることが好ましい。LSM/YSZ複合粉末の共沈法による製造方法については、本願と同一出願人による出願(特開平9-86932)に詳述されている。共沈法によれば、均一な組織・組成の複合粉末が得られ、電極(空気電極)と固体電解質間の界面導電率を固体混合法による複合粉末の場合と比較して数段増大できる。

【0022】LSCMの電極とYSZの固体電解質との組成においては、YSZ/LSCMの体積比が0~0.8であることが好ましい。両材料の傾斜材としての特性もこの層には要求されるため、空気極上に成膜する第一層としては、0~0.5、第二層としては、0.25~0.65、第三層としては、0.5~0.8が望ましい。

【0023】LSCM/YSZ複合粉末を圧粉体とする際の、圧力としては、 $1\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以上の圧力とすることで十分である。 $1\text{kgf}/\text{mm}^2$ 以下であると十分な圧粉体を得ることができない。

【0024】LSCM/YSZ複合粉末の圧粉体を熱処理する温度としては、 $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ が好ましい。 $1300^\circ\text{C}$ より低いと、LSCMとYSZが十分に接触した緻密な粉体を得ることができない。また、 $1600^\circ\text{C}$ より高いと、LSCMとYSZの間で、絶縁物である $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 化合物が多く生成するため、 $1600^\circ\text{C}$ 以上とすることはできない。

【0025】本発明におけるLSCM/YSZ複合粉末の粒度および成膜厚を、第一層を空気極原料粉末に対して、2分の1~10分の1粒度分布の粉末を用いて、膜厚 $20\sim 100\mu\text{m}$ とし、第二層を空気極原料粉末に対して、5分の1~30分の1粒度分布の粉末を用いて、膜厚 $10\sim 50\mu\text{m}$ とし、第三層を空気極原料粉末に対して、20分の1~100分の1粒度分布の粉末を用いて、膜厚 $5\sim 30\mu\text{m}$ とすることにより、その上層に成膜を行う固体電解質層を緻密に成膜することが可能となる。

【0026】本発明におけるスラリー粒子の粒度の調整方法は、粉砕後の分級等によることができる。またスラリー中におけるセラミックス粒子の含有量は、スラリー溶液100部に対して10部~50部が好ましい。本発明におけるスラリーのスラリー溶液の組成も特に限定されるものではない。スラリーは、溶剤、バインダー、分散剤、消泡剤等を含んでいて良い。しかし、溶剤として難揮発性溶剤を、スラリー溶剤の10~80wt%、含

むことが望ましい。この難揮発性溶剤の作用は、スラリー作製、保管中のスラリーの粘度変化を抑え、また、このスラリーを用いて成膜(例えば、ディッピング)した後の乾燥に起因するクラックの発生を抑制することである。ここで、難揮発性の程度は、例えば、酢酸ブチルの揮発度を100とした時、1以下が望ましい。例えば、 $\alpha$ -テルピネオール等を挙げることができる。

【0027】スラリー溶液には、難揮発性溶剤以外に一般の揮発性の溶剤が含まれて良い。その溶液に含まれる溶剤の作用は、粉末の分散性の向上および脱泡性の向上である。そのような溶剤の一例として、エチルアルコールが好適である。その望ましい含有量は、スラリー溶液の20~90wt%である。

【0028】スラリー溶液に含まれるバインダーの作用は、粉末の基板へのコーティング性(密着度)を向上させることである。バインダーの量は、溶剤100部に対して0.1~10部が好ましい。その理由は、低濃度(0.1wt%未満)だとコーティング性が低く、高濃度(10wt%越え)だと、粉末の分散性が悪くなるからである。バインダーの具体例として、エチルセルロースが好適である。

【0029】スラリー溶液に含まれる分散剤の作用は、粉末の分散性の向上である。分散剤の量は、溶剤100部に対して0.1~4部が好ましい。その理由は、低濃度(0.1wt%未満)だと分散性が低く、高濃度(4wt%越え)だと、スラリーの変性が生じやすくなるからである。分散剤の具体例として、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルが挙げられる。

【0030】スラリー溶液に含まれる消泡剤は、スラリー中の気泡を消す作用をする。消泡剤の量は、溶剤100部に対して0.1~4部が好ましい。その理由は、低濃度(0.1wt%未満)だと効果があまり期待できないし、高濃度(4wt%越え)だと、スラリーの変性が生じやすくなるからである。消泡剤の具体例として、ソルビタンセスキオレエートが挙げられる。各剤・粉末の混合方法は、ボールミル等の一般的な方法を採用できる。

【0031】本発明の製造方法におけるスラリーの基板への適用方法は特に限定されない。ディッピング法、スプレー法、刷毛塗り法等であって良い。この中ではディッピング法が好ましい。簡易であり、量産性に富み、低コストだからである。ディッピング法としては、大気中でスラリーの中に基体を浸漬させる通常のディッピング法その他、加圧ガス中や真空中でディッピングを行う方法を採用できる。その場合、ディッピングの回数、必要とされる膜厚と使用するスラリー組成とに応じて選択できる。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

(1) 複合粉末調整: YSZ原料としての硝酸ジルコ

ニウム・イットリウム水溶液 (8 mol %  $Y_2O_3$  含有)、LSCM原料としての硝酸ランタン・ストロンチウム・マンガン水溶液 ( $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$  組成)、をYSZとLSCMが体積比で1:1となるように調合し、十分攪拌を行う。

【0033】(2) 共沈溶液調整：本実施例においては、共沈溶液として蔭酸水溶液を用いた。容器に純水を取り、約80℃程度に加熱する。この温水を攪拌しながら蔭酸2水和物結晶を徐々に添加して溶解し、80℃～90℃に保持した。蔭酸水溶液の量については、共沈工程において金属イオンが完全に沈殿するように、蔭酸量を化学量論比よりもわずかに過剰となるようにすることが好ましい。今回の過剰量は約5 mol %とした。

【0034】(3) 共沈反応：原料溶液 (LSCM/YSZ複合溶液) を蔭酸水溶液中に、よく攪拌しながら徐々に添加していくことで、蔭酸共沈法による沈殿生成を行った。

【0035】(4) 乾燥：乾燥機内にポリエチレン製容器を静置し、120℃の熱風を送り沈殿物の水分及び硝酸を蒸発させた。

【0036】(5) 熱分解：乾燥後の試料を500℃、5時間の熱処理により、残留の硝酸成分と蔭酸を除去した。

【0037】(6) 粉碎：熱分解により粉末化した試料を粗粉碎機や乳鉢等により粒度調整を行う。本実験においては、アルミナ質乳鉢により、二次粒子径を180 μm以下とした。

【0038】(7) 仮焼：得られた粉末を結晶化するために、1000℃、10時間の熱処理を行った。

【0039】(8) 圧粉：仮焼処理を行った粉末を圧粉体とするため、一軸プレス機や静水加圧成形機により荷重を加える。本実験においては、3 kgf/mm<sup>2</sup>の荷重を一軸プレス機により加え圧粉体を得た。

【0040】(9) 熱処理：圧粉体を1500℃、5時間の熱処理を行うことで焼結体を得た。

【0041】(10) 分級：焼結体を微粉碎機を用いて粉碎を行った後、分級機により5～50 μm、1～20 μmおよび0.5～5 μmの3種類の粒度分布の粉末の作製した。

【0042】(11) スラリー調整：分級粉末を用い

て、粉末10部に、バインダーを4:8部、表面活性剤を0.1部混合し、塗布用のスラリーを得た。該スラリーの粘度はそれぞれ80、50、40 cpsであった。

【0043】(12) 成膜：上記LSCM/YSZ複合粉末によるスラリー及びYSZ粉末を用いたスラリーを用いて、平均気孔径11 μmの空気極基板上にディッピング法により成膜を行った。

【0044】(13) 焼成：成膜サンプルを1500℃、5時間にて焼成を行った。

【0045】(14) 緻密性評価：焼成後のサンプルを、窒素ガスにて1 kgf/cm<sup>2</sup> 差圧下でガス透過係数を測定した結果、 $1 \times 10^{-12}$  m<sup>3</sup>s/kgの良好な緻密膜が成膜されていることがわかった。

【0046】上記(9)の熱処理を界面導電率測定用粉末として、圧粉体を800℃～1650℃×5時間の熱処理を行った。

【0047】次に、上記粉末を50 μm以下に粉碎した後、粉末10部に、溶剤としてα-テルピネオール2部、バインダーとしてPVA0.5部を混合し、ペーストを作製した。

【0048】上記作製したペーストを、円盤状のYSZ焼結体ペレットにスクリーン印刷し、1200℃焼き付けを行うことで、界面導電率測定用サンプルを作製した。熱処理温度と、界面導電率の関係を図1に示す。界面導電率の測定は、交流インピーダンス法により、測定を行った結果、熱処理温度として、1300℃～1600℃においては50 S/cm<sup>2</sup>以上と高い導電率を示すことがわかった。

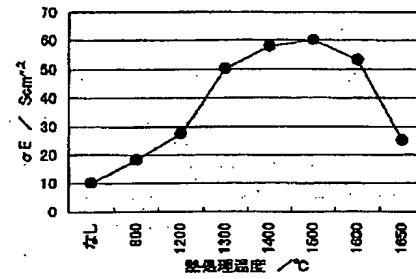
【0049】

【発明の効果】以上に説明した如く本発明によれば、LSCM/YSZ複合粉末を、圧粉体とした後、高温処理を行うことによりLSCMとYSZとの密着を十分に得ることができる。空気電極の原料に対して、徐々に粒径の細かなLSCM/YSZ複合粉末を成膜することで、最上層に成膜を行う固体電解質層を緻密成膜可能とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】圧粉体の熱処理温度に対する界面導電率の関係を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA05 AB02 AB05 AC04 AC06  
 AD02 AD03 AD08 AE05 AE06  
 AE07  
 5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB04  
 BB06 BB08 EE13 HH01 HH03  
 HH08